

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/506326



REC'D 03 APR 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 09 359.8
Anmeldetag: 02. März 2002
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE
Bezeichnung: Plättchenförmige Effektpigmente mit einer
Beschichtung aus Melamin-Formaldehyd-Harzen
IPC: C 09 C, C 09 D, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. Oktober 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Best Available Copy

Plättchenförmige Effektpigmente mit einer Beschichtung aus Melamin-Formaldehyd-
Harzen

Die Erfindung betrifft mit gehärteten Melamin-Formaldehyd-Harzen beschichtete
5 plättchenförmige Substrate, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren
Verwendung als Effektpigmente.

Die Verwendung plättchenförmiger Trägermaterialien, wie zum Beispiel
Glimmerplättchen, Silicaflakes, Glasplättchen oder Aluminiumflakes zur Herstellung
10 von Effektpigmenten, wie zum Beispiel Schuppenpigmenten, ist allgemein bekannt.
Die Trägermaterialien dienen hierbei als Template für die Abscheidung von zumeist
anorganischen Oxidschichten, wie zum Beispiel Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder
Eisenoxiden, welche in bestimmten Fällen mit dem Substrat durch Interferenz
optisch in Wechselwirkung treten können. Derartige Pigmente sind zum Beispiel aus
15 DE 1467468, DE 1959998 und DE 2009566 bekannt. Die Herstellung von
Silicaflakes sowie Silicaflakes selbst sind in WO 93/08237 und WO 92/02351
beschrieben. Aus EP 0810270 sind Pigmente auf Aluminiumbasis bekannt, die mit
einer sauren Adsorptionsschicht und einer darauf befindlichen Farbpigmentschicht
versehen sind.

20

Eine Beschichtung oder Verkapselung von Oberflächen mit Melaminharzen ist
ebenfalls aus der Literatur bekannt, so ist zum Beispiel in DE 19710619 das
Beschichten von festen, harten Partikeln mit Melaminharz für dekorative, abriebfeste
Beschichtungen beschrieben.

25

EP 601378 offenbart einen Lack auf Wasserbasis, in welchem sich die Beschichtung
von Glimmerflocken mit ungehärtetem Melaminharz als günstig für die
Verarbeitbarkeit des Lacks und die Stabilität der Dispersion erweist.

30 Eine verbesserte Benetzbarkeit von Tonerpartikeln, welche mit verschiedenen
Harzen, unter anderem mit Melaminharz beschichtet sind, wird in JP 130787
beschrieben.

In DD 224 602 und EP 445 342 werden säurevernetzte und ausgefällte Melaminharzpartikel offenbart, in welche wasserlösliche Amino- oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Farbstoffe eingebaut werden können.

- 5 Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung bestand darin Effektpigmente bereitzustellen, die einfärbbar sind, eine hohe Brillanz aufweisen und im Falle kosmetischer Anwendungen einen hohen Hautkomfort besitzen.

- 10 Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung eines beschichteten plättchenförmigen Trägermaterials gelöst, wobei das Trägermaterial aus einem anorganischen Substrat besteht und das Trägermaterial mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein vernetztes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht.

- 15 Prinzipiell sind als Substrat alle anorganischen plättchenförmigen Trägermaterialien geeignet. Unter einem plättchenförmigen Substrat, ist ein Substrat mit einer im Wesentlichen flachen, insbesondere blättchen- oder schuppenartigen Form zu verstehen. Hierbei kommen zum Beispiel Glimmer, wie Muskovit, Phlogopit, Fluorphlogopit oder andere silikatische Plättchen, Silica- oder Glasflakes, aber auch
- 20 Metallflakes oder -folien, wie zum Beispiel solche aus Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle in Frage. Insbesondere eignen sich als plättchenförmige anorganische Substrate auch Perlglanzpigmente, die aus beispielsweise Glimmer, Silicaflakes oder Glas und einer oder mehreren darauf abgeschiedenen Metalloxidschichten bestehen. Die Metalloxidschicht kann
- 25 beispielsweise aus Titandioxid, Titandioxid im Gemisch mit Eisen(III)oxid, Eisen(III)oxid, Chromoxid, Zirkondioxid, Zinndioxid oder Zinkoxid bestehen. Derartige Pigmente sind im Handel unter der Bezeichnung Iriodin® (Hersteller E. Merck, Darmstadt) erhältlich.
- 30 Die metallischen wie auch die nicht-metallischen Trägermaterialien können eine metallische Beschichtung mit den oben genannten Metallen oder deren Legierungen besitzen.

Bei den vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzen kann ein Teil der Melaminmoleküle auch durch andere vernetzbare Moleküle, wie zum Beispiel Phenole, Guanamine oder Harnstoff ersetzt sein. Die Melamin-Formaldehyd-Harze können unveretherte oder veretherte Melamin-Formaldehydaddukte, zum Beispiel

5 Alkoxymethylol-Melamine mit C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie Methoxy- oder n-Butoxy-Gruppen, und Prekondensate sein. Beispielhaft kann als unverethertes Harz Madurit MW 909 oder als verethertes Harz Madurit SMW 818 (beides Produkte der Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) genannt werden. Ein Teil des Melamin-Formaldehyd-Harzes kann auch durch andere vernetzende organische Polymere

10 ersetzt werden. Hierbei eignen sich insbesondere solche, die ebenfalls eine hohe Brechzahl besitzen, ganz besonders solche, die eine Brechzahl besitzen, die größer als die des Substrats ist.

In die Melamin-Formaldehyd-Harze können beliebige organische und anorganische

15 Farbstoffe sowie auch gegebenenfalls farblose UV-Absorber eingebaut werden. Ausschlaggebend für den Einbau in die Polymermatrix ist hierbei nur deren Löslichkeit im Medium, in dem die Beschichtungsreaktion durchgeführt wird. Selbst wasserlösliche Farbstoffe, wie zum Beispiel Eosin, Fluorescein oder Victoria Pure Blue BO lassen sich in die Polymermatrix einbetten ohne später auszubluten. Bei

20 lipophilen Farbstoffen kann die Beschichtungsreaktion ebenfalls in wässrigem Medium durchgeführt werden, wenn die dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet geläufigen Lösungsvermittler zugegeben werden. Beispielhaft für einen Lösungsvermittler kann hierbei 1-Methyl-2-pyrrolidon genannt werden.

25 Um Farbnuancen zu erhalten, kann man sich den üblichen Prinzipien additiver Farbmischungen bedienen. Hierbei können die Farbtöne eingestellt werden, indem die Farbstoffe vorab gemischt und gemeinsam in eine Polymerschicht eingebracht werden oder indem mehrere Farbstoff-Polymer-Schichten auf das anorganische Substrat nacheinander aufgebracht werden, sodass sich Schichten unterschiedlicher

30 Farbe überlagern.

Auch acidochrome Farbstoffe, das heißt Farbstoffe, deren Farbe vom pH-Wert abhängt, können im Wesentlichen unter Erhalt von Farbton und Farbumschlagpunkt

in das Melamin-Formaldehyd-Harz eingebaut werden. Exemplarisch können hier Phenolphthalein, Bromthymolblau, Bromxyloiblau und Thymolphthalein genannt werden.

- 5 Neben dem bereits oben genannten Fluorescein lassen sich auch andere Fluoreszenz-Farbstoffe, optische Aufheller oder andere UV-Licht absorbierende Farbstoffe in die Polymermatrix einbauen. Durch Abscheiden einer einen oder mehrere Fluoreszenzfarbstoffe enthaltenden Polymerschicht auf einer bereits vorher aufgetragenen Farbstoff enthaltenden Polymerschicht lassen sich Brillanz und
- 10 Leuchtkraft der Effektpigmente deutlich steigern. Darüber hinaus kann ein Ausbleichen der darunter liegenden Schichten durch die Absorption des UV-Lichts gehemmt werden. Ein derartiger UV-Schutz kann auch durch den Einbau von UV-Absorbern in die Farbstoff enthaltende Polymerschicht selbst erreicht werden.
- 15 Als geeignete UV-Absorber kommen prinzipiell alle UV-Filter in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit nachgewiesen ist. Sowohl für UV-A- wie auch für UV-B-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen. Hierbei sind beispielsweise Benzylidenkampferderivate, wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 3-
- 20 Benzylidenkampfer, Polymere des N-((2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl)-acrylamid, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat oder α -(2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure, Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie zum Beispiel 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 4-Isopropylidibenzoylmethan,
- 25 Benzophenone wie zum Beispiel 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, Methoxyzimtsäureester wie beispielsweise Methoxyzimtsäureoctylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester und dessen Isomerengemisch, Salicylatderivate wie zum Beispiel
- 30 2-Ethylhexylsalicylat, 4-Isopropylbenzylsalicylat oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat, 4-Aminobenzoessäure und deren Derivate wie 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester oder

ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester, sowie weitere Substanzen wie zum Beispiel 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie deren Salze und
5 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, zu nennen.

Weitere geeignete organische UV-Filter sind zum Beispiel
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol,
10 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester), α -(Trimethylsilyl)- ω -[trimethylsilyl]oxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy)-propenyl] und 0,1 bis 0,4%
15 (methylhydrogen)silylen]] (n \approx 60) (CAS-Nr. 207 574-74-1), 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol), 2,2'-(1,4-Phenyl)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) und 2,4-bis-([4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

20 Bevorzugte Verbindungen mit UV-absorbierenden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-
25 (Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze.

Durch Kombination von mehreren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen
30 schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

Die beschichteten plättchenförmigen Substrate lassen sich durch Abscheiden vernetzender Melamin-Formaldehyd-Harze auf den suspendierten plättchenförmigen

Substraten und anschließendem Aushärten, das heißt Vernetzen der Melamin-Formaldehyd-Harze herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten plättchenförmigen Trägermaterials, umfasst bei einer
5 Einfachbeschichtung

einen ersten Schritt bei welchem ein anorganisches plättchenförmiges Substrat in basischem wässrigem Milieu, enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird
10 und

einen zweiten Schritt in welchem durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung der erste und zweite Schritt mit dem Produkt des vorangegangenen
15 Beschichtungsvorgangs wiederholt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass es besonders vorteilhaft ist, die pH-Wert-Senkung im zweiten Verfahrensschritt durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu bewirken, indem überschüssiger oder nicht umgesetzter Formaldehyd aus dem ersten
20 Verfahrensschritt zu Ameisensäure oxidiert wird. Da Formaldehyd in kosmetischen Anwendungen problematisch ist, kann somit ein Pigment zur Verfügung gestellt werden, welches frei von freien Formaldehydmolekülen und somit kosmetisch unbedenklich ist. Dies funktioniert auch mit Methylolmelaminen, da diese meist noch ausreichende Mengen an freiem Formaldehyd enthalten.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloga ersetzt werden.

30 Vor Einsetzen oder während der Vernetzungsreaktion können anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.

Sollten sich die Farbstoffe oder UV-Absorber im wässrigen Milieu nicht vollständig lösen, so kann eine vollständige Lösung durch Lösungsvermittler herbeigeführt werden. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von lipophilen Substanzen.

5

Die Schichtdicke der Beschichtung lässt sich hierbei durch die Melamin-Formaldehyd-Harz-Konzentration steuern. So werden bei hohen Konzentrationen größere Schichtdicken erhalten als bei niedrigen Konzentrationen. Auch der pH-Wert ist ein geeignetes Mittel zur Steuerung der Schichtdicke. Niedrige pH-Werte führen zu dünneren Beschichtungen. Die DE 1595386 beschreibt darüber hinaus die Steuerung von Schichtdicken durch den Zusatz von Schutzkolloiden.

10

Bevorzugte Gesamtschichtdicken von einfach oder mehrfach beschichteten Substraten betragen vorzugsweise 0,2 µm bis 4 µm.

15

Durch Verwendung von überschüssigem Melamin-Formaldehyd-Harz können auf der äußersten Beschichtung zusätzliche, im Wesentlichen runde Melamin-Formaldehydharzpartikel abgeschieden werden, die neben organischen Farbstoffen auch UV-Absorber enthalten können oder gänzlich frei von Farbstoffen oder UV-Absorbern sind.

20

Je nach Reaktionsführung kann das Verhältnis von Kugeln zu Plättchen, der Kugeldurchmesser, sowie die Verteilung der Kugeldurchmesser (Dispersität) gesteuert werden. Insbesondere für kosmetische Zwecke ist ein gewisser Anteil an Kugeln für ein verbessertes Hautgefühl vorteilhaft.

25

Ein zu hoher Anteil an Kugeln reduziert jedoch die Brillanz und das metallische Erscheinungsbild des Pigments. Bei ausreichendem Anteil an Farbstoff weisen die zusätzlichen Kugeln eine zu den Plättchen passende Färbung auf.

30

Die unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit relevante Raum-Zeit-Ausbeute kann durch Zusatz von Polymeren mit stark sauren Gruppen deutlich gesteigert werden, wie dies zum Beispiel in EP 0415273 beschrieben ist.

Die beschichteten plättchenförmigen Substrate eignen sich hervorragend als Effektpigmente und können in allen üblicherweise Effektpigmente enthaltenden Systemen eingesetzt werden.

5

Somit sind diese einerseits in (Druck-)Farben, Lacken, Kunststoffen und Pulverlacken einsetzbar, andererseits eignen sich die Effektpigmente auch zur Saatguteinfärbung als Saatbeize, im Lebensmittelbereich zur Veredlung von Lebensmittel bzw. dem Lebensmitteldesign oder im kosmetischen Bereich zum Beispiel in Make-Ups, Lippenstiften oder Sonnenschutzformulierungen.

10

Für bestimmte Anwendungen, zum Beispiel in Lacken, Farben und dergleichen kann es vorteilhaft sein in das Kondensationsprodukt der äußersten Schicht des Polymers auch andere funktionelle Gruppen als die genannten stark sauren Gruppen einzubauen, um diese zum Beispiel hinsichtlich ihrer Bindemittelkompatibilität und des Dispersionsverhaltens zu verbessern. Auch ein nachträgliches Versehen der äußersten Schicht des vernetzten organischen Polymers mit funktionellen Gruppen durch nachträgliches Zurreaktionbringen der Melamin-Formaldehyd-Harze ist möglich. Die DD 224 602 beschreibt verschiedene Möglichkeiten der Funktionalisierung von Harzen.

15

20

Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht werden.

Beispiel 1

25

0,63 g 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin) werden in 50 ml Wasser einer Temperatur von 70 °C gelöst. Anschließend werden 0,05 ml Tetramethylammoniumhydroxid (25 gew.-%ig) und 2,43 g Formaldehyd-Lösung (37 gew.-%ig) unter Rühren zugegeben. Die Formylierungsreaktion findet bei einem pH-Wert von 9,5 statt. Die klare Lösung wird 10 min gerührt, worauf 1,51 g Glimmer (durchschnittliche Teilchengröße 15 µm) zugegeben werden. Nach einer Minute werden der Suspension 0,3 ml Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig) zugetropft, um freies Formaldehyd zu Ameisensäure zu oxidieren. Der pH-Wert fällt gleichmäßig bis

30

auf ca. 3,5 ab, worauf nach ca. 5 min die Kondensationsreaktion des Melaminharzes einsetzt. Es wird weitere 15 min zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Die Reaktionstemperatur wird während der gesamten Zeitdauer bei 70 °C gehalten. Danach wird der beschichtete Glimmer abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im
5 Trockenschrank bei 105 °C für 1 h getrocknet.

Das so erhaltene Produkt zeigt beim Verreibetest zwischen den Fingern ein weicherer, angenehmeres Hautgefühl, als der unbelegte Glimmer, welcher auf der Haut einen stumpfen Eindruck hinterlässt. Die Kanten sind, wie Abbildung 1 zeigt,
10 abgerundet.

Optisch hat der Glimmer eine etwas höhere Brillanz als der unbeschichtete Glimmer.

Beispiel 2

15

Beispiel 2 wird in Analogie zu Beispiel 1 durchgeführt, außer dass zusätzlich, gleichzeitig mit der Zugabe von Melamin 0,05 g Allura ® Red C.I. 16035 (erhältlich bei Firma Sigma-Aldrich, Art. Nr. 48,884-8) eingerührt werden und an Stelle von 1,51 g Glimmer die gleiche Menge Silicaflakes eingesetzt wird.

20

Die so erhaltenen getrockneten, beschichteten Silicaflakes weisen eine extrem hohe, metallisch wirkende Billanz, die das Produkt als attraktives Effektpigment qualifiziert, auf. Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind kosmetisch unbedenklich und besitzen ein im Vergleich zu unbeschichteten Pigmenten verbessertes Hautgefühl.

25

Beispiel 3

Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland), 2 ml einer gesättigten Lösung von
30 Zaponschwarz X50 (lipophiler Chromkomplex-Farbstoff, BASF AG Ludwigshafen, Deutschland), 2 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon und 1,5 g Silica-Flakes zugegeben, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 3 ml einer 2

gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Es wird ein grau-schwarzes Pigment mit stark opaleszierenden Eigenschaften erhalten.

Beispiel 4

5

Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland), 0,03 g Viktoria Blau BO, 2 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon und 1,5 g Silica-Flakes zugegeben, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Es wird ein blaues Pigment mit hoher Brillanz und opaleszierenden Eigenschaften erhalten.

10

Beispiel 5

15

Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,75 g Glimmer zugegeben, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wurde 30 min bei 70 °C nachgerührt. Das im Verhältnis zur Glimmermenge überschüssige Melamin-Formaldehyd-Harz wird in Form von im Wesentlichen runden monodispersen Kugeln auf der Oberfläche des Pigments abgeschieden (siehe Abbildung 2). Der Kugelanteil, zusammen mit der Kantenverrundung des beschichteten Substrats durch die Melamin-Formaldehyd-Harz-Belegung verleiht dem Produkt ein angenehmes Hautgefühl. Dies kann bereits beim Verreiben des Produkts zwischen den Fingern festgestellt werden.

20

25

Beispiel 6

30

Zu 50 ml Wasser werden bei Raumtemperatur nacheinander 1,5 g Aluminium-Flakes (Firma Sigma-Aldrich, Art. Nr. 51,858-1), 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,02 g Viktoria Blau BO, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 2,5 ml einer 2 gew.-%igen

Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Es wird eine homogene blaue Beschichtung der Aluminium-Flakes erhalten.

5 Beispiel 7

0,75 g Silica-Flakes werden in einer ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung durch Zugabe von Glucose mit einer dünnen Silberschicht belegt. Die versilberten und gewaschenen Flakes werden in 25 ml Wasser suspendiert, mit 0,75 g Madurit®
10 SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,03 g Methylorange versetzt, gerührt und auf 70 °C erhitzt. Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1,25 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Es wird ein sehr attraktives gold-metallisches Pigment erhalten.

15 Beispiel 8

In einer ersten Stufe wird bei Raumtemperatur 1,5 g gemahlener Glimmer in 50 ml Wasser suspendiert, mit 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) und 0,05 g Supracenviolett 3B versetzt, gerührt und auf 70 °C erhitzt.
20 Der Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Es wird ein blau-violettes Pigment erhalten, welches gewaschen und in ein zweites Reaktionsgefäß überführt wird. Das in der ersten Stufe erhaltene Produkt wird in 50 ml Wasser suspendiert. 1,5 g Madurit® SMW 818 (Firma Solutia,
25 Wiesbaden, Deutschland) und 0,1 g Blankophor PM (Fluoreszenzfarbstoff der Firma Bayer) werden zugeben. Anschließend wird unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Der zweite Beschichtungsvorgang wird durch Zugabe von 1,5 ml einer 2 gew.-%igen Ameisensäurelösung ausgelöst. Nach der Zugabe der Ameisensäure wird 30 min bei 70 °C nachgerührt. Das erhaltene Produkt zeigt gegenüber dem Produkt der ersten
30 Stufe ein helleres Blau-violett als Grundfarbe, verbunden mit einer durch die Zweitbeschichtung erhaltenen Fluoreszenz im UV-Licht bei 365 nm.

Patentansprüche

- 5 1. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial aus einem anorganischen Substrat besteht und das Trägermaterial mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht.
- 10 2. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Trägermaterial aus der Gruppe bestehend aus „Glimmer, Silikaflakes, Glasflakes, Perlglanzpigmenten und Metallflakes oder -folien“ gewählt ist.
- 15 3. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallflakes oder -folien aus Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle bestehen.
- 20 4. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 1,2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Substrat eine metallische Beschichtung aufweist.
- 25 5. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Beschichtung aus Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle besteht.
- 30 6. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz einen oder mehrere anorganische oder organische Farbstoffe und/oder einen oder mehrere anorganische oder organische UV-Absorber enthält, wobei die Farbstoffe im Medium, in welchem das Pigment beschichtet wird löslich sind.

7. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Farbstoffe in einer oder mehreren, inneren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind und der oder die UV-Absorber in einer oder mehreren äußeren, Melamin-
5 Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind.
8. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass auf der äußersten Beschichtung zusätzlich, im Wesentlichen runde gehärtete Melamin-
10 Formaldehydharzpartikel aufgebracht sind, die einen oder mehrere Farbstoffe und/oder einen oder mehrere UV-Absorber enthalten oder aber frei von Farbstoffen und/oder UV-Absorbern sind.
9. Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-
15 Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht mit funktionellen Gruppen modifiziert ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten plättchenförmigen Trägermaterials, dadurch gekennzeichnet, dass
20 bei einer Einfachbeschichtung in einem ersten Schritt ein anorganisches plättchenförmiges Substrat in basischem wässrigem Milieu enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert
25 wird und in einem zweiten Schritt durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung die Schritte eins und zwei mit dem Produkt der vorangegangenen
30 Beschichtungsreaktion wiederholt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus

„Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ ersetzt ist und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloga ersetzt ist.

- 5 12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass vor Einsetzen oder während der Vernetzung anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.
- 10 13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich durch Oxidation von überschüssigem und/oder nicht umgesetztem und/oder in den Methylolmelaminen enthaltenem Formaldehyd mittels Wasserstoffperoxid bewirkt wird.
- 15 14. Verwendung eines oder mehrerer der beschichteten plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 9 als Effektpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Pulverlacken, zur Saatguteinfärbung, in kosmetischen Formulierungen und/oder zur Pigmentierung von Lebensmitteln.
- 20 15. Zusammensetzungen enthaltend eines oder mehrere der beschichteten plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 9 als Effektpigment.

Zusammenfassung

- Beschichtetes plättchenförmiges Trägermaterial, bei welchem das Trägermaterial aus einem anorganischen Substrat besteht welches mit mindestens einer
- 5 Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht, sowie ein Verfahren zur Herstellung des beschichteten Trägermaterials und Verwendung desselben als Effektpigment.

Abbildung 1



Abbildung 2

